

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-224141

(43)Date of publication of application : 22.08.1995

(51)Int.Cl. C08G 18/83
C08G 18/08
C08G 18/48
C08G 65/26
C08J 11/00

(21)Application number : 06-037654

(71)Applicant : TOYO TIRE & RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1994

(72)Inventor : KOSHIRO AKIRA
KAZUNO ATSUSHI
TSUKAGUCHI HIROICHI

(54) PRODUCTION OF REGENERATED POLYETHER POLYOL FROM FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM WASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject homogeneous substance without separating and recovering a polyol and an amine components by thermally decomposing a flexible polyurethane foam waste under specific conditions, removing the residual moisture in the decomposed liquid and then carrying out the addition polymerization of an alkylene oxide.

CONSTITUTION: This method for producing a regenerated polyether polyol is to thermally decompose a flexible polyurethane foam waste derived from a polyether polyol having preferably 2000 molecular weight and tolylene diisocyanate in a mixture of a polyol [preferably having 20-1806 (mg KOH/g) hydroxyl number] with a metallic hydroxide [preferably NaOH, KOH, Mg(OH)₂ or Ca(OH)₂] in the presence of water, preferably at 120-200° C, then remove the residual moisture in the decomposed liquid and carry out the addition polymerization of an alkylene oxide in an molar amount of preferably 2 times based on the total amine value with the decomposed liquid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07224141 A**(43) Date of publication of application: **22 . 08 . 95**

(51) Int. Cl. **C08G 18/83**
C08G 18/08
C08G 18/48
C08G 65/26
C08J 11/00

(21) Application number: **06037654**(22) Date of filing: **10 . 02 . 94**(71) Applicant: **TOYO TIRE & RUBBER CO LTD**

(72) Inventor: **KOSHIRO AKIRA**
KAZUNO ATSUSHI
TSUKAGUCHI HIROICHI

(54) **PRODUCTION OF REGENERATED POLYETHER
 POLYOL FROM FLEXIBLE POLYURETHANE
 FOAM WASTE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject homogeneous substance without separating and recovering a polyol and an amine components by thermally decomposing a flexible polyurethane foam waste under specific conditions, removing the residual moisture in the decomposed liquid and then carrying out the addition polymerization of an alkylene oxide.

CONSTITUTION: This method for producing a

regenerated polyether polyol is to thermally decompose a flexible polyurethane foam waste derived from a polyether polyol having preferably ≈ 2000 molecular weight and tolylene diisocyanate in a mixture of a polyol [preferably having 20-1806 (mg KOH/g) hydroxyl number] with a metallic hydroxide [preferably NaOH, KOH, $Mg(OH)_2$ or $Ca(OH)_2$] in the presence of water, preferably at 120-200°C, then remove the residual moisture in the decomposed liquid and carry out the addition polymerization of an alkylene oxide in an molar amount of preferably ≈ 2 times based on the total amine value with the decomposed liquid.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-224141

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/83	NGV			
18/08	NDK			
18/48	NDZ			
65/26	NQN			
C 0 8 J 11/00	ZAB	7310-4F		

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-37654

(22) 出願日 平成6年(1994)2月10日

(71) 出願人 000003148

東洋ゴム工業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

(72) 発明者 小城 暁

大阪府茨木市西中条町5番7号 東洋ゴム
工業株式会社技術開発研究所内

(72) 発明者 数野 淳

大阪府茨木市西中条町5番7号 東洋ゴム
工業株式会社技術開発研究所内

(72) 発明者 塚口 博一

大阪府茨木市西中条町5番7号 東洋ゴム
工業株式会社技術開発研究所内

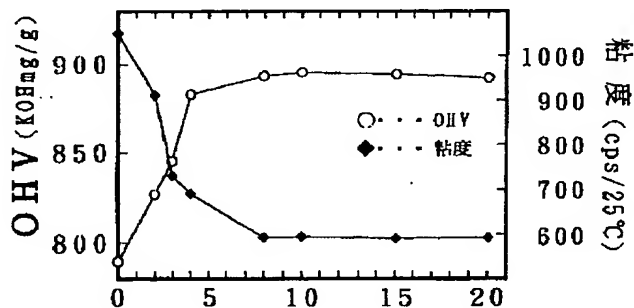
(74) 代理人 弁理士 田村 巖

(54) 【発明の名称】 軟質ポリウレタンフォーム屑からの再生ポリエーテルポリオール製造方法

(57) 【要約】

【目的】 軟質ポリウレタンフォーム屑からポリオール成分とアミン成分を分離回収することなく、更には安定した液物性の均質な再生ポリオールを製造する方法を提供する。

【構成】 軟質ポリウレタンフォーム屑をポリオールと金属水酸化物の混合物中において水の存在下に加熱分解し、次いで分解液中の残存水分を除去し、その分解液にアルキレンオキシドを付加重合させて、均質な再生ポリエーテルポリオール製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 軟質ポリウレタンフォーム屑をポリオールと金属水酸化物の混合物中において水の存在下に加熱分解し、次いで分解液中の残存水分を除去し、その分解液にアルキレンオキシドを付加重合させることを特徴とする均質な再生ポリエーテルポリオールの製造方法。

【請求項 2】 軟質ポリウレタンフォームが少なくとも分子量 2000 以上のポリエーテルポリオールと、トリレンジイソシアネートから誘導された軟質ポリウレタンフォームである請求項 1 の製造方法。

【請求項 3】 ポリオールが 20~1806 (mg KOH/g) の水酸基価を有するポリオールである請求項 1 の製造方法。

【請求項 4】 ポリオールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン等の低分子量ポリオール、又はこれらにアルキレンオキシドを付加重合させた 20~1806 (mg KOH/g) の水酸基価を有するポリオール、又はトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エチルアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の低分子量アミンに、アルキレンオキシドを付加重合させた 20~1806 (mg KOH/g) の水酸基価を有するポリオールである請求項 3 の製造方法。

【請求項 5】 ポリオールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン等の低分子量ポリオール、又はこれらにアルキレンオキシドを付加重合させた 20~1806 (mg KOH/g) の水酸基価を有するポリオールである請求項 4 の製造方法。

【請求項 6】 金属水酸化物が NaOH、KOH、Mg(OH)₂ 又は Ca(OH)₂ である請求項 1 の製造方法。

【請求項 7】 加熱温度が 120~200℃である請求項 1 の製造方法。

【請求項 8】 ポリウレタンフォーム屑をポリオールに対して重量で 0.5~5 倍量使用する請求項 1 の製造方法。

【請求項 9】 金属水酸化物をポリウレタンフォーム屑に対して 1~10wt% 使用する請求項 1 の製造方法。

【請求項 10】 ポリウレタン分解時に用いる水の量は、ポリウレタンに対し 5~20wt% である請求項 1 の製造方法。

【請求項 11】 ポリウレタン分解時に用いる水の量は、ポリウレタンに対し 10~15wt% である請求項 10 の製造方法。

【請求項 12】 アルキレンオキシドを分解液の全アミン価の少なくとも 2 倍当量以上反応させる請求項 1 の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、廃棄物となった軟質ポリウレタンフォームの分解液から得られる、ポリウレタン原料として使用可能な再生ポリエーテルポリオールの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、資源の再利用が社会問題として重要視されていることから、ポリウレタンフォーム屑の再利用に関しても既にいくつかの方法が提案されている。その中でもフォーム屑を分解液状化し、元の原料を回収する技術により開発が進められている。

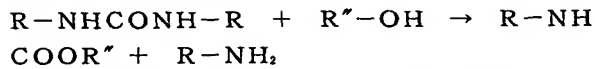
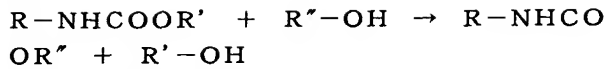
【0003】 例えばポリウレタンの加水分解による液状化方法としては、特公昭 53-39920 号（米国フォード社）では反応装置内でポリウレタンを水蒸気と反応させることによって、ポリアミンとポリエーテルを分離回収する方法を提案しており、更に特開昭 54-34396 号（米国フォード社）ではアンモニア導入による加水分解によって、ポリアミンとポリエーテルを分離回収し、ポリアミンをポリイソシアネートに転化させる方法を提案している。しかし、これらの単なる加水分解方法ではポリオールとポリアミンに分離して回収しており、ポリオールは原料として再利用可能であるが、ポリアミンの有効な処理方法は挙げられておらず、ポリアミンをポリイソシアネートに転化させるには特別な設備が必要となりコスト高につながる。

【0004】 また、特開昭 57-155234 号（米国フォード社）では、アルコール中で加水分解させて得られた混合液から、アルカンを用いてポリエーテルポリオールを抽出回収する方法を提案されているが、アルカンを用いて抽出するため特別な設備が必要となり、更には残ったポリアミンの有効な処理方法は見出されていない。即ち、ポリウレタンの加水分解においては、副生成物であるポリアミンについての経済的有用な処理方法が見出されていないのが現状である。

【0005】 又、ポリウレタンフォームをグリコールとのエステル交換反応によって液状化するという研究も数多くなされている。例えば、特公昭 53-29359 号（米国アップジョン社）には、アルキル基を持った炭素数 2~6 の脂肪族ジオールによって分解液状化する方法が記載されている。しかしこの方法では、脂肪族ジオールはフォーム屑の全重量を超えないという限定があったり、脂肪族ジオールとしてエチレングリコールは使用できない（実施例 3）とされている。更に特公昭 53-40236 号（第一工業製薬）では、アルコール又はアルコール若しくはアミンのアルキレンオキシド付加重合体の、いずれかの部分アルコールと、アミンを併用し、又はこれに金属水酸化物を添加したものをを用いて分解し、更にアルキレンオキシド付加重合させてポリエーテルポリオールを再生させる方法などが挙げられる。

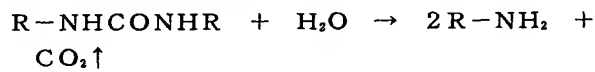
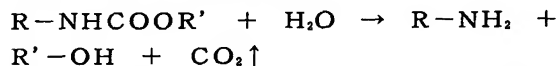
【0006】 これらのグリコールによるポリウレタンの分解反応は、一般に次のように行われると考えられてい

る。



R: イソシアネート成分 R': ポリオール成分 R'': グリコール

【0007】しかし、分解しようとするポリウレタンフォームは廃棄物であり、特に軟質ポリウレタンフォームの場合は連続気泡であり水を含みやすく、こうした状態で分解を行うと上記反応以外に一部



なる反応が起こると予想される。これによって水酸基価、粘度といった分解液物性は大きく影響を受け、アルキレンオキシド付加重合工程の有無にかかわらず、安定した液物性のポリオールを供給することが困難となる。そのため、ウレタンフォーム屑をオープンなどで乾燥させる方法も考えられるが、経済的に不利となるのは明らかである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はこのような問題を解消せんとするもので、軟質ポリウレタンフォーム屑からポリオール成分とアミン成分を分離回収することなく、更には安定した液物性の均質な再生ポリオールを製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は軟質ポリウレタンフォーム屑をポリオールと金属水酸化物の混合物中において水の存在下に加熱分解し、次いで分解液中の残存水分を除去し、その分解液にアルキレンオキシドを付加重合させることを特徴とする均質な再生ポリエーテルポリオールの製造方法に係る。

【0010】本発明で使用する軟質ポリウレタンフォームは少なくともイソシアネート成分、ポリオール成分からなる各種のポリウレタンフォームであってよい。好ましい軟質ポリウレタンフォームは少なくとも分子量200以上のポリエーテルポリオールと、トリレンジイソシアネートから誘導された軟質ポリウレタンフォームである。この分子量2000以上のポリエーテルポリオールはアクリロニトリル、スチレンなどをラジカル重合させた、変性ポリエーテルのポリマーポリオールでも構わない。

【0011】本発明に使用する分解熱媒のポリオールとしては、20~1806 (mg KOH/g) の水酸基価を有するポリオールが好ましい。例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン等

の低分子量ポリオール、又はこれらにアルキレンオキシドを付加重合させたポリオール、又はトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エチルアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の低分子量アミンに、アルキレンオキシドを付加重合させたポリオールが挙げられる。分解反応により生成するポリオールとの相溶性が良いという点でOHVが30~1476 (mg KOH/g) のポリオールが好ましい。

【0012】本発明では熱媒のポリオールにより、分解液が2層を形成する場合があるが、後処理のアルキレンオキシドを付加重合させることにより、均質化することができる。熱媒のポリオールとしてはプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のプロピレンオキシド誘導体のOHVが56~1476のポリオールを使用するのが好ましい。

【0013】本発明の、分解熱媒として使用する金属水酸化物としてはNaOH、KOH、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂等のアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物が挙げられるが、その中でもNaOH、KOHが好ましく、これらの金属水酸化物の使用量は、ポリウレタンフォームに対し1wt%以上使用するのが好ましい。1wt%以下では分解反応が遅くなり、好ましくは3wt%以上使用するのが良い。また、熱媒ポリオールに対する溶解性や、後で中和するのに用いる酸の必要量などの経済性から10wt%以下が好ましい。

【0014】本発明の分解反応に用いる水の量は、少なくともポリウレタンフォームに対し5~20wt%とする。これ以下では反応が完全に進行せず、これ以上であると次の脱水工程に手間がかかるだけである。好ましくは10~15wt%用いるのが良い。本発明において、ポリウレタンフォームを分解する温度は、120~200℃の範囲が好ましく、これ以下では分解速度が小さくなり、これ以上では熱媒ポリオールが分解する恐れがある。本発明において、分解するポリウレタンフォームは、熱媒ポリオールに対し重量で0.5~5倍量の範囲が好ましく、これ以上であると分解に長時間を要するとともに分解液の粘度も高くなる。工業化における経済性から、1~3倍量の範囲で行うのが好ましい。

【0015】本発明では、第一段階で得られた分解液の全アミン価に対して、少なくとも2倍当量以上のアルキレンオキシドを、80~160℃の範囲で付加重合させることが好ましい。またこのアルキレンオキシド付加量を調整することにより任意の水酸基価の再生ポリエーテルを得ることができる。アルキレンオキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、これらを組み合わせてブロック重合させたものも用いられるが、特に再生ポリオールの均質化のためにも、プロピレンオキシドを単独付加重合させるのが好ましい。

【0016】以上のように本発明では、特別な設備を必要とすることなく、ポリオール中で軟質ポリウレタンフォーム屑を加水分解することにより、ポリオールとポリアミンにまでに分解するため、液組成がシンプルとなり液物性の安定した分解液を得ることができる。更に、アルキレンオキシドを付加重合させることにより、ポリアミンをポリオールへ変換することができ、均質で安定し*

軟質ポリウレタンフォーム

3官能ポリエーテルポリオール (OHV 56)	100重量部
TDI-80 (トリレンジイソシアネート)	50
水	4
シリコン整泡剤	1
3級アミン触媒	0.15
スタナスオクトエート	0.30

上記成分を混合後、攪拌5秒により発泡させ恒温槽中で、80℃、10分キュアの後、1日静置して軟質ポリウレタンフォームを得た。

【0019】実施例1

プロピレングリコール 500gに、KOH 15gを加えた分解熱媒を160～170℃まで加熱し、微細化した参考例1の軟質ポリウレタンフォーム 500gを水 50gと同時に、2時間かけて投入し、分解液状化を行った。投入終了後、そのままの温度で3時間加熱攪拌して、分解反応を終了した。分解反応終了後、分解液を100～110℃で減圧状態にして、残存水分の脱水を行った。分解液のOHVは909.4mg KOH/g、全アミン価は112.9mg KOH/g、粘度は584cps/25℃であった。

【0020】この分解液 500gをオートクレーブに移し120～140℃の温度で500gのプロピレンオキシドを導入し、付加重合を行った。これによって、均質なポリエーテルポリオールを得ることができた。得られたポリエーテルをシュウ酸で中和、濾過を行い、アルカリ成分を除去した。これによって、褐色の均質な再生ポリオールを得ることができた。この再生ポリオールのOHVは511.2mg KOH/g、pHは8.8、粘度は620cps/25℃であった。

【0021】実施例2

ジプロピレングリコール 500gに、KOH 25gを加えて170～180℃まで加熱し、参考例1の軟質ポリウレタンフォーム 500gと水 50gを2時間かけて同時に投入した。投入終了後、5時間加熱攪拌して、分解反応を終了した。そして100～110℃で減圧状態にして、残存水分の脱水を行った。分解液のOHVは572.7mg KOH/g、全アミン価は112.8mg KOH ※

*た再生ポリオールを得ることができる。

【0017】

【実施例】次に、実施例を挙げ本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例において分解に用いた軟質ポリウレタンフォームは次の組成のものである。

【0018】参考例1

※/g、粘度は622cps/25℃であった。

【0022】この分解液 500gをオートクレーブに移し120～140℃の温度で200gのプロピレンオキシドを導入し、付加重合を行った。得られたポリエーテルをシュウ酸で中和、濾過を行い、アルカリ成分を除去した。これによって、褐色の均質な再生ポリオールを得ることができた。この再生ポリオールのOHVは489.6mg KOH/g、pHは8.9、粘度は556cps/25℃であった。

【0023】実施例3

ジエチレングリコール 250gに、KOH 25gを加えて160～170℃まで加熱し、参考例1の軟質ポリウレタンフォーム 500gと水 50gを2時間かけて同時に投入した。投入終了後、3時間加熱攪拌して、分解反応を終了した。そして100～110℃で減圧状態にして、残存水分の脱水を行った。

【0024】分解液は2層に分離した。この2層分離液 500gをオートクレーブに移し、120～140℃の温度で325gのプロピレンオキシドの付加重合を行った。これにより、褐色の均質なポリエーテルを得ることができた。そしてシュウ酸で中和、濾過を行い、アルカリ成分を除去した。この再生ポリオールのOHVは430.2mg KOH/g、pHは9.9、粘度は685cps/25℃であった。

【0025】応用例1

実施例1～3で得られた再生ポリオールを用いて、硬質ウレタンフォームを製造した。表1に示すように、再生ポリオールはウレタン原料として、充分使用可能であることがわかった。

【0026】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
再生ポリオール	100	100	100
クルード MDI	180	175	159
水	3	3	3
シリコン整泡剤	3	3	3
3級アミン触媒	1	1	1
クリームタイム (秒)	30	25	20
ゲルタイム (秒)	82	60	52
タックフリータイム (秒)	130	85	95
密度 (kg/m ³)	35.2	33.2	34.0
圧縮強度 平行	2.30	2.01	2.14
(kg/cm ²) 垂直	1.27	1.04	1.13

【0027】実施例4

プロピレングリコール 100gに、KOH 5gを加え160～170℃まで加熱する。これに100℃で48時間で乾燥させた、軟質ポリウレタンフォーム100gに水を添加して、2時間かけて投入し、分解液状化を行った。投入終了後、そのままの温度で3時間加熱撹拌して、分解反応を終了した。水の添加量に対して、得られる分解液の物性変化を図1に示す。水を含みやすい連続気泡の軟質ウレタンフォームを分解するにおいては少なくとも軟質ウレタンフォームに対して5～20wt%の水を加えることにより粘度、OHVの安定した分解液が得られる。更に、アルキレンオキシド付加工程の際にも、この開始剤となる分解液が一定であるため、品質の安定した再生ポリオールを得ることができた。

【0028】比較例1

参考例1で得られた軟質ポリウレタンフォーム 500gを、プロピレングリコール 500g、KOH 15gの160～170℃の溶液中に3時間かけて投入し、投入後、3時間撹拌して反応を終了し、脱水を行った。これを3回繰り返した。

	OHV	粘度 cps/25℃
1回目	834.2	910
2回目	790.7	1080
3回目	870.3	720

OHV=790.7～870.3 (mg KOH/g)

粘度=720～1080 (cps/25℃)

この様に分解液物性が大きくばらつく。それに対し本発明では実施例4のグラフの様に

OHV=905.2～910.3 (mg KOH/g)

粘度=570～600 (cps/25℃)

と液物性が安定している。

【0029】実施例5

ポリプロピレングリコール (平均分子量3000、OHV=56) 500gに、KOH 25gを加えた分解熱媒

を170～180℃まで加熱し、微細化した参考例1の軟質ポリウレタンフォーム 500gを水 50gと同時に、3時間30分かけて投入し、分解液状化を行った。投入終了後、そのままの温度で5時間加熱撹拌して、分解反応を終了した。分解反応終了後、分解液を100～110℃で減圧状態にして、残存水分の脱水を行った。分解液のOHVは152.3mg KOH/g、全アミン価は110.3g KOH/mg、粘度は1580cps/25℃であった。

【0030】この分解液 500gをオートクレーブに移し120～140℃の温度で1840gのプロピレンオキシドを導入し、付加重合を行った。これによって、均質なポリエーテルポリオールを得ることができた。得られたポリエーテルをシュウ酸で中和、濾過を行い、アルカリ成分を除去した。これによって、褐色の均質な再生ポリオールを得ることができた。この再生ポリオールのOHVは56.3mg KOH/g、pHは7.2、粘度は330cps/25℃であった。

【0031】実施例6

ポリプロピレングリコール (平均分子量5000、OHV=32) 500gに、KOH 20gを加えた分解熱媒を180～190℃まで加熱し、微細化した参考例1の軟質ポリウレタンフォーム 500gを水 50gと同時に、4時間かけて投入し、分解液状化を行った。投入終了後、そのままの温度で7時間加熱撹拌して、分解反応を終了した。分解反応終了後、分解液を100～110℃で減圧状態にして、残存水分の脱水を行った。分解液のOHVは125.7mg KOH/g、全アミン価は108.3mg KOH/mg、粘度は1860cps/25℃であった。

【0032】この分解液 500gをオートクレーブに移し120～140℃の温度で1550gのプロピレンオキシドを導入し、付加重合を行った。これによって、均質なポリエーテルポリオールを得ることができた。得ら

れたポリエーテルをシュウ酸で中和、濾過を行い、アルカリ成分を除去した。これによって、褐色の均質な再生ポリオールを得ることができた。この再生ポリオールのOHVは57.2mg KOH/g、pHは7.0、粘度は280cps/25℃であった。

【0033】応用例1

実施例5～6で得られた再生ポリオールを用いて、軟質ウレタンフォームを製造した。表2に示すように、再生ポリオールはウレタン原料として、充分使用可能であることがわかった。

【0034】

【表2】

	実施例5	実施例6
再生ポリオール	100	100
TDI-80	50	50
水	4	4
シリコン整泡剤	1	1
3級アミン触媒	0.15	0.15
スタナスオクトエート	0.30	0.30
クリームタイム(秒)	25	24
ライズタイム(秒)	120	120
密度(kg/m ³)	23.6	22.8
25%圧縮強さ(kg/314cm ²)	11.5	12.0

*

*【0035】

【発明の効果】本発明においては軟質ポリウレタンフォーム屑を分解する際、水を加えることにより液状性、品質の安定した均質なポリエーテルポリオールを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】水の添加量と、得られる再生ポリオールの粘度、OHVとの関係を示すグラフである。

10

【図1】

